

JP-B-46496/1983

Preventing popcorn polymerisation of alpha, beta-unsatd. carboxylate - by adding N-oxyl cpd(s). to the system, avoiding colouration of prod.

Patent Assignee: OSAKA YUKI KAGAKU KOGYO KK (OSAY-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56038301	A	19810413			198122	B
JP 83046496	B	19831017			198345	

Priority Applications (No Type Date): JP 79114140 A 19790907

Abstract (Basic): JP 56038301 A

The method is effected by adding (1) one or more N-oxyl cpd. of formulae (I) or (II) to the system.

In the formulae R1, R2 are each alkyl, cyano or ester gp.; R1 and R2 may combine with the C bonded to them to form gp. (III), (IV) or (V). R3, R4 are each as R1 and R2; R5, R6 are each alkyl; A is -CH2-, -CH2CH2-, -CH2CH2CH2-, -CH(OH)CH2-, -CH2CH(OH)CH2-, -CH(OR)CH2-, -CH2CH(OR)CH2-, -CO-CH2-, -CH2-CO-CH2-, -CH(OCOR7)CH2-, -CH2CH(OCOR7)CH2-, -CH2CH8CH2-, -CH2-C(N-R7)-CH2-, -CO-NH-, -CO-N(R7)-CO-, gp (VI), (VII) or (VIII); R7, R8 are each alkyl or phenyl.

The additive exerts marked effect on prevention of the popcorn-polymerisation and does not colour the prod.

International Patent Class (Additional): C07C-067/62; C07C-069/54; C07D-301/36; C07D-307/12; C08F-002/00

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-46496

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和58年(1983)10月17日

C 07 C 69/54

6556-4H

発明の数 1

C 07 D 301/36

6556-4H

C 07 D 307/12

7043-4C

C 08 F 2/00

103

7043-4C

7102-4J

(全3頁)

1

2

⑮ α, β-不飽和カルボン酸エステルのポツプコーン重合防止法

⑰ 特 願 昭54-114140

⑱ 出 願 昭54(1979)9月7日

⑲ 公 開 昭56-38301

⑳ 昭56(1981)4月13日

㉑ 発 明 者 藤田 政孝

八尾市大字弓削113-14

㉒ 発 明 者 上林 泰二

大和高田市大字勝目225番地の6

㉓ 発 明 者 植野 直樹

奈良県北葛城郡上牧町片岡台3丁目1番地

㉔ 発 明 者 伊田 忠夫

柏原市玉手町5番20号

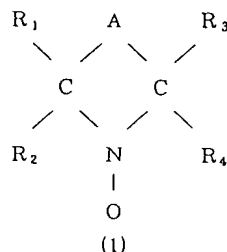
㉕ 出 願 人 大阪有機化学工業株式会社

柏原市片山町18番8号

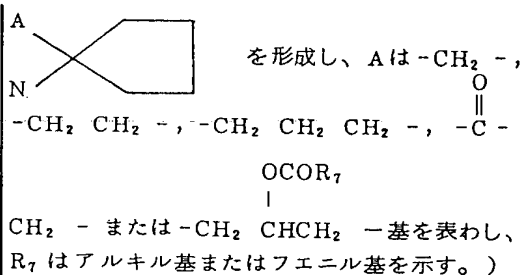
㉖ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

① 特許請求の範囲

1 α, β-不飽和カルボン酸エステルに下記一般式(I)で表わされるN-オキシ化合物からなるグループの一員又は複数の化合物を添加することを特徴とするα, β-不飽和カルボン酸エステルのポツプコーン重合防止法。



(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 はアルキル基、または R_1 , R_2 または R_3 , R_4 が一緒になつてそれらと結合している炭素原子とともに



発明の詳細な説明

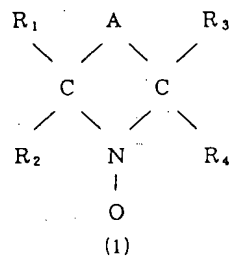
- 10 本発明は、α, β-不飽和カルボン酸エステルのポツプコーン重合防止法に関するものである。
- α, β-不飽和カルボン酸エステル、たとえばアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを製造する場合、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールまたはエポキシ化合物を反応させるか、エステル交換反応によりエステルを得ている。これらα, β-不飽和カルボン酸エステルは重合しやすく、製造工程、貯蔵および輸送中に熱、光等によりしばしば重合を起こすことが知られている。とりわけエステル基にハロゲン、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシ基等の官能基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは極めて重合性に富み、蒸留・濃縮工程のような加熱条件下では三次元構造を持つ不溶性ポリマー(ポツプコーン重合体)が急激に生成する。
- かかる重合体は系内の液相部より気相部において生成し易く、ひとたび生成すると、いかなる重合防止剤を添加しても気液両相で爆発的に成長を続け、蒸発塔および配管等を閉塞し、ひいては重合熱により自然発火することさえある。またポツプコーン重合は一般に100℃を超えると激しく発生すること、普通鋼あるいはステンレス鋼の製造装置、とりわけ装置の突起部や凹凸した金属表面で発生しやすいこと等の特性を有するが、前記
- 35 エステルの沸点が比較的高く、製造装置の材質が主にステンレス鋼であるため、ますますポツプコーン重合を防止することを困難にしている。

3

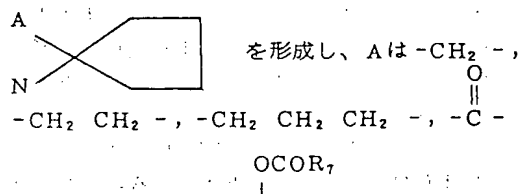
従来から一般的な重合防止剤としてハイドロキノン、ハイドロキノモノメチルエーテル、フェノチアジン、パラフェニレンジアミン、金属銅塩等が知られているが、ポツブコーン重合の防止にはほとんど効果がない。またポツブコーン重合の防止に効果があると知られているニトロソ化合物は、100℃以上の高い温度では効果が小さく高濃度が必要であり、製品の着色現象も起こす。

そこで本発明者らは、上記の課題を克服すべく新規重合防止法について鋭意研究を重ねた結果、前記N-オキシル化合物が α 、 β -不飽和カルボン酸エステルのポツブコーン重合防止に極めて顕著な効果を示し、かつ製品への着色現象も起こさないことを見出し、本発明を完成するに至った。

その要旨は、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、とりわけアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの製造工程において、下記一般式(1)で示されるN-オキシル化合物からなるグループの一員又は複数の化合物を α 、 β -不飽和カルボン酸エステルに添加し、ポツブコーン重合を防止する方法に関するものである。



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアルキル基、または R_1 、 R_2 または R_3 、 R_4 が一緒になつてそれらと結合している炭素原子とともに



CH_2- または $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 基を表わし、 R_7 はアルキル基またはフェニル基を示す。)

これらのポツブコーン重合防止剤(以下、本発明の重合防止剤という。)は、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルに容易に溶解し100℃以上の高い温度条件でも安定なため、対象となるエステ

4

ルの沸点に合わせて選定すれば、広い温度範囲にわたり気液両相に分布し十分なポツブコーン重合防止の効果を示す。

本発明の重合防止剤の添加量は通常用いられる重合防止剤よりも少なく、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルに対し1~1000 ppm好ましくは5~100 ppmの範囲である。また本発明の重合防止剤を併用しても差し支えなく、相乗的な効果を示す場合もある。

本発明の重合防止剤の添加方法は、前記製造工程、とりわけ蒸留・濃縮工程において、予め原料に所要量添加するが、あるいは蒸留塔の塔頂部もしくは塔底部より添加すればよく、取扱いが簡便である。

本発明の対象となる α 、 β -不飽和カルボン酸エステルは、エステル基にハロゲン、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシル基等の官能基を有するエステルである。たとえば、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、カルビトールアクリレート、カルビトールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート等であるが、具体例により限定されるものではない。

本発明におけるポツブコーン重合防止に顕著な効果を示すN-オキシル化合物はたとえば、2, 2, 4, 4-テトラメチルアゼチジン-1-オキシル、2, 2-ジメチル-4, 4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-

オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、6-アザ-7, 7-ジメチルスピロ〔4, 5〕デカン-6-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトルメチル-4-ベンゾイルオキシピペリジン-1-オキシル等である。

なお、本発明によるポツプコーン重合防止法では製品への着色がなく、その後の取扱いに支障を来さない。

このように α , β -不飽和カルボン酸エステルに本発明の重合防止剤を添加すれば、前記製造中ポツプコーン重合を起こさないの、製造操作の範囲が広くなり、製造設備の軽減、安全操業、製品の収率および品質の向上等その効果は計りしれない。

次に本発明を実施例に従い説明するが、実施例によつて本発明は限定されない。

実施例 1

還流冷却器付ラシヒリング充填塔を300 ml ガラス製フラスコに取付け、2-ヒドロキシエチルアクリレートに対し50 ppmの2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシルを添加した溶液200 gをフラスコに仕込み、フラスコ内温度が100℃になるような減圧条件下で還流操作した。4時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノン200 ppm添加した場合、20分後充填塔内にポツプコーン重合物が発生し、40分後蒸留系内を閉塞した。

実施例 2

実施例-1と同様の装置および操作でもつて、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートに対し20 ppmの2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシルを添加した溶液を100℃の条件で還流したところ、8時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノンモノメチルエーテルを200 ppm添加した場合、1時間後充填塔内にポツプコーン重合物が発生した。

実施例 3

実施例-1と同様の装置および操作でもつて、2-クロロエチルアクリレートに対し50 ppmの2, 2-ジメチル-4, 4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシルを添加した溶液を100℃の条件で還流したところ、4時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノンモノメチルエーテルを200 ppm添加した場合、30分後に重合し、ニトロソベンゼンを100 ppm添加した場合、1.5時間後に充填塔内でポツプコーン重合が起こった。

実施例 4

実施例-1と同様の装置および操作でもつて、グリシジルメタアクリレートに対し100 ppmの2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシルを添加した溶液を100℃の条件で還流したところ、4時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対して、ヒドロキノンを500 ppm添加した場合、30分後に重合し、フェノチアジンを300 ppm添加した場合、7分後に重合し、N-ニトロソジフェニルアミン250 ppm添加した場合、2時間後にポツプコーン重合が起こり、それぞれ急速に蒸留系内を閉塞した。

実施例 5

50 l ステンレス製回分蒸留器を用いて反応・洗浄済みの粗テトラヒドロフルフリルアクリレートを蒸留する際、蒸留塔頂部よりテトラヒドロフルフリルアクリレートに対し50 ppmの6-アザ-7, 7-ジメチルスピロ〔4, 5〕デカン-6-オキシルを滴下し、10 mm Hgの減圧条件下で10時間かけて留去した。蒸留後、蒸留器を解体して調べたところ、ポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノンを200 ppm蒸留塔頂部より滴下した場合、蒸留開始30分後にポツプコーン重合が起こり、2時間後蒸留系内を閉塞し蒸留の中止を余儀なくされた。